


Family Accession 2004/090225826
Nbr :

 DE19714166 A1 19981008 [DE19714166]
STG: Doc. Laid open (First publication)
AP : 1997DE-1014166 19970405

▼ **Use of water-soluble and -swellable alkyl:glycoside(s)**

(DE19714166)

Verwendung ausgewählter Alkylglykosidverbindungen zur Tonstabilisierung gegenüber wasserhaltigen Medien

(DE19714166)

The use, at room temperature, of water-soluble and water-swellable alkyl-glycoside compounds with ether-free-hydroxy groups in the alkyl residue ((AO)x-alkyl-glycosides) of formula: (AO)xRO(G)n (I) (where: A = hydrocarbyl of multivalent alcohol; G = glucose unit; x, n - 1), as a component of the aqueous phase of mud especially in water-based drilling fluids, and/or in water-based systems for treating earth formations.

Priority Details : 1997DE-1014166 19970405

Inventor(s) : HEROLD CLAUS-PETER DR; MUELLER HEINZ; GERKE THOMAS DR; FUES JOHANN
WEUTHEN MANFRED DR

Patent Assignee : HENKEL KGAA



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 197 14 166 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 08 B 37/00
C 09 K 7/02
C 07 H 15/04
E 21 B 43/22

21 Aktenzeichen: 197 14 166.8
22 Anmeldetag: 5. 4. 97
43 Offenlegungstag: 8. 10. 98

DE 197 14 166 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Herold, Claus-Peter, Dr., 40822 Mettmann, DE;
Gerke, Thomas, Dr., 41468 Neuss, DE; Müller, Heinz,
40789 Monheim, DE; Weuthen, Manfred, Dr., 42697
Solingen, DE; Fues, Johann-Friedrich, Dr., 41516
Grevenbroich, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verwendung ausgewählter Alkylglykosidverbindungen zur Tonstabilisierung gegenüber wasserhaltigen Medien

57 Beschrieben wird die Verwendung von bei Raumtemperatur wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Alkylglykosidverbindungen mit veretherten und/oder freien Hydroxylgruppen im Alkylrest - erfindungsgemäß auch als (AO)_x-Alkylglykoside bezeichnet - der allgemeinen Formel (AO)_xRO(G)_n in der A Wasserstoff und/oder einen Alkylrest, R den Kohlenwasserstoffrest eines mehrwertigen Alkohols, G eine Glykoseeinheit sowie x und n jeweils eine Zahl ≥ 1 bedeuten, als Bestandteil der wäßrigen Phase von Mud-Systemen zum Erdreich-Aufschluß - insbesondere in wasserbasierten Bohrspülungen (WBM) - und/oder in wasserbasierten Systemen zur Behandlung bestehender Erdreichaufschlüsse.
Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die zuvor angegebenen wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Alkylglykosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) wie angegeben. Besondere Bedeutung kommt dabei entsprechenden Oligomeren bzw. Polymeren bezüglich des Saccharidrestes G zu, in denen n einem Zahlenwert > 10, vorzugsweise ≥ 20 bis 50 entspricht.

DE 197 14 166 A 1

Im Rahmen des Erdreichaufschlusses durch Erbohren – beispielsweise zur Öl- und/oder Gasgewinnung, aber auch zu beliebigen anderen Zwecken – kommt unter Einsatzbedingungen fließ- und pumpfähigen Hilfsmitteln wichtige Bedeutung zu. In erster Linie sind hier die sogenannten Bohrschlämme zu nennen, die während des Bohrvorganges durch den Innenraum des Bohrgestänges nach unten gepumpt werden, dort das erbohrte Gestein – die Cuttings – aufnehmen und zusammen mit diesen durch den erbohrten Freiraum wieder nach oben geführt werden. Für die praktische Durchführbarkeit eines solchen Bohrprozesses kommt entscheidende Bedeutung der Interaktion zwischen erbohrtem Gestein einerseits und der fließ- und pumpfähigen Hilfsphase, dem Bohrschlamm, andererseits zu. Die hier und im nachfolgenden am Beispiel der Bohrschlämme dargestellte Problematik gilt in gleicher Weise für weitere, in flüssiger Phase vorliegende Hilfsmittel zur Behandlung bereits bestehender Erdröcherbohrungen.

Beim Aufschluß von beispielsweise Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen sowohl im on-shore- als auch im off-shore-Bereich sind in der Regel Ton-haltige Erdröcher-schichten zu durchbohren. Der hinreichende Ausschuß unerwünschter Interaktionen zwischen solchen Ton- oder auch Shale-Formationen und den fließfähigen Arbeitshilfen des Bohrprozesses ist zwingende Voraussetzung für das technische Gelingen der Bohrung. Auf dem Gebiet der Bohrschlämme führt die unerwünschte Interaktion zwischen geologischer Formation und der Flüssigphase des Bohrschlammes zu vielgestaltigen Störungen. Lediglich beispielhaft seien benannt die Instabilität des Bohrloches und/oder die nicht akzeptable Veränderung der Rheologie des Bohrschlammes. Die einschlägige Fachwelt hat für die Bewältigung des hier angedeuteten Problemkreises insbesondere zwei Lösungsansätze entwickelt: Die sogenannten ölbasierten Mudsysteme (OBM) sind in der Regel als Invert-Spülungen aufgebaut, die begrenzte Mengen einer wäßrigen Phase feindispers verteilt in einer geschlossenen Ölphase enthalten. Diese geschlossene Ölphase überzieht die erbohrten Oberflächen des mineralischen Gesteins und insbesondere entsprechende Shale-Oberflächen mit einer semipermeablen Öl-Membranschicht, die den Ionenaustausch oder den Austausch weiterer gelöster Komponenten zwischen der Bohrspülung einerseits und der wasserhaltigen erbohrten Mineralschicht andererseits ausschließt. Möglich ist hier lediglich der Durchtritt des Wassermoleküls, wobei die Richtung der Wanderung des Wassers durch diese semipermeable Membran – insbesondere unter dem Einfluß osmotischer Kräfte – durch geeignete Anpassung des Bohrschlammes und insbesondere seiner dispersen wasserhaltigen Phase geregelt und gesteuert werden kann. Es kann dabei insbesondere ein begrenzter Wasserübertritt aus der mineralischen Phase in die fließfähige Bohrspülungsphase gewünscht sein.

Die älteren und bis heute in großem Umfang eingesetzten Hilfsmittel der hier betroffenen Bohrschlämme sind wasserbasierte Muds (WBM). Primär sind diese Hilfsmittel nicht zum Aufbau einer semipermeablen Membran auf der Oberfläche des erbohrten Gesteins befähigt, so daß eine sehr viel komplexere Interaktion zwischen einem Bohrschlamm auf WBM-Basis und dem erbohrten Gestein in Kauf genommen werden muß. Die Fachwelt versucht seit langer Zeit durch Mitverwendung von löslichen, emulgierbaren und/oder dispergierbaren Hilfskomponenten in dem WBM diese komplexen Austauschreaktionen zu steuern. Ein gleichwertiges Ergebnis zu der zuvor genannten Klasse der Bohrschlämme auf OBM-Basis ist bisher nicht einzustellen.

In jüngster Vergangenheit hat in diesem Zusammenhang eine Stoffklasse beträchtliche Aufmerksamkeit der einschlägigen Industrie ausgelöst, die bisher für das hier angesprochene Gebiet der Erdröcherbohrung und der damit im Zusammenhang einzusetzen fließfähigen, insbesondere Wasser enthaltenden Hilfsmittel noch keine Beachtung gefunden hatte. Es handelt sich dabei um die aus ganz anderen technischen Bereichen bekannten niedrig-Alkylglykosidverbindungen, wobei hier dem Methylglukosid besondere Bedeutung zugemessen wird. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die druckschriftliche Veröffentlichung von J.P. Simpson et al. "Environmentally Acceptable Water-Based Mud Can Prevent Shale Hydration and Maintain Borehole Stability" in SPE Drilling & Completion, Dezember 1995, 242 bis 249. Aus der einschlägigen Patentliteratur ist zu verweisen auf die PCT-Veröffentlichung WO 94/14919, in der von den gleichen Verfassern ebenfalls der Einsatz kurzkettiger Alkylglykosidverbindungen in wasserbasierten Spülungen oder auch in der dispersen wäßrigen Phase von Ölspülungen vorgeschlagen wird.

Zielvorstellung der hier betroffenen Veröffentlichungen ist die Mitverwendung einer aus ökologischen Gesichtspunkten heraus verträglichen Stoffklasse im WBM, die aufgrund ihrer Molekülbeschaffenheit und Molekülgröße die nachfolgende Funktion verbessert erfüllen kann: Beim Eintritt der wäßrigen Phase in die Oberfläche des frisch erbohrten mineralischen Gutes soll eine Belegung und damit ein möglichst weitgehender Verschluß der Porenstruktur der mineralischen Oberfläche stattfinden. Die mittels der wäßrigen Bohrspülung eingetragenen Alkylglykosid-Verbindungen verfestigen sich offenbar in gewissem Ausmaß tatsächlich im oberen Bereich der mineralischen Porenstruktur. Es wird damit zwar keine semipermeable Membran im Sinne des Arbeitens mit ölbasierten Bohrspülungen (OBM) erreicht, immerhin findet aber doch eine stärkere Behinderung des freien Stoffaustausches zwischen der Flüssigphase innerhalb des Tones einerseits und innerhalb der Bohrspülung andererseits statt.

Die zitierte Literatur und insbesondere die in diesem Zusammenhang genannte PCT-Veröffentlichung zeigen dann allerdings, daß die hier vorgeschlagenen Alkylglykosid-Verbindungen in vergleichsweise hohen Konzentrationen in dem WBM zum Einsatz kommen müssen, um die angestrebte Stabilisierung der Shale-Formation gegen den WBM sicherzustellen. Als Untergrenze wird hier ein Gehalt von 35 Gew.-% der Alkylglykosid-Verbindungen in der Flüssigphase der Bohrspülung gefordert. Die von der Praxis durchgeführten umfangreichen Arbeiten zeigen, daß doch sehr viel höhere Konzentrationen der APG-Verbindungen in der wäßrigen Phase notwendig sind um zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen zu kommen. In der Regel liegen hier die Alkylglykosid-Gehalte bei mindestens 50 bis 60 Gew.-%.

Die Lehre der EP 0 702 073 modifiziert die zur Shale-Stabilisierung in wasserbasierten Systemen einzusetzenden Saccharidderivate vom Alkylglykosid-Typ wie folgt: Verbindungen von der Art des Methylglykosids sollen mit niederen Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umgesetzt werden. Die jetzt am Molekül vorliegenden Oligoalkylenoxidreste modifizieren in an sich bekannter Weise die temperaturabhängige Wasserlöslichkeit der Oligo-alkoxylierten Alkylglykosid-Verbindungen. Bei höheren Temperaturen sinkt die Wasserlöslichkeit, so daß sich in diesem Temperaturbereich eine getrennte Flüssigphase ausbildet, die die Shale-Oberfläche möglichst weitgehend abschließen soll. Dieser technologische Ansatz will damit Gebrauch machen von älteren Vorschlägen wie sie beispiels-

weise in der EP 0 461 584 beschrieben sind.

Lediglich der Vollständigkeit halber sei noch darauf verwiesen, daß zur Herstellung von Alkylglykosid-Verbindungen der hier geschilderten Art ein umfangreicher druckschriftlicher Stand der Technik besteht, die auch Druckschriften der Anmelderin umfaßt. Verwiesen sei hier beispielsweise auf die PCT-Veröffentlichung WO 91/02742 und die darin zitierte Literatur.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, für das hier dargestellte Arbeitsgebiet wasserbasierter oder wenigstens anteilsweise wäßrige Phase enthaltender Arbeitsmittel für den Erdreichaufschluß bzw. die Behandlung bestehender Erdreicherbohrungen mit solchen Hilfsflüssigkeiten Zusatzstoffe aus dem Bereich der Alkylglykosid-Verbindungen vorzusehen, die in den bisherigen Arbeiten der Fachwelt nicht berücksichtigt worden sind, die weiterhin in vergleichsweise einfacher Art zugänglich bzw. herstellbar sind und die sich insbesondere durch eine verbesserte Leistung im Bereich der angestrebten Toninertisierung auszeichnen. Gleichzeitig sollen aber die ökologischen Vorteile des Einsatzes von Verbindungen aus dem Bereich der Alkylglykosid-Verbindungen erhalten bleiben.

Die erfindungsgemäße technische Lösung

Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bestimmt ausgewählte und in ihrem Alkylrest substituierte Alkylglykosid-Verbindungen zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung in mehrfacher Weise besonders geeignet sein können. Die hier in die Alkylglykosid-Verbindungen eingeführten Alkylreste leiten sich im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre von multifunktionalen Alkoholen und/oder ihren Partialethern ab.

Unabhängig davon basiert die erfindungsgemäße Lehre auf der folgenden zusätzlichen Erkenntnis: Die durchschnittliche Molekülgröße der jeweils im wäßrigen System zum Einsatz kommenden substituierten Alkylglykosid-Verbindungen – und damit insbesondere die vorbestimmte Länge des Oligo- bzw. Poly-Glykoserestes – hat offenbar entscheidenden Einfluß auf die angestrebte technische Funktion des Verschlusses der Tonoberfläche mit ihrer Porenstruktur.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von bei Raumtemperatur wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Alkylglykosidverbindungen mit veretherten und/oder freien Hydroxylgruppen im Alkylrest – im nachfolgenden auch als "(AO)_x-Alkylglykoside" bezeichnet – der allgemeinen Formel



in der

A Wasserstoff und/oder einen Alkylrest,
R den Kohlenwasserstoffrest eines mehrwertigen Alkohols,
G eine Glykoseeinheit sowie
x und n jeweils eine Zahl ≥ 1

bedeuten, als Bestandteil der wäßrigen Phase von Mud-Systemen zum Erdreich-Aufschluß und/oder in wasserbasierten Systemen zur Behandlung bestehender Erdreichaufschlüsse. Die zuvor definierte Stoffklasse der (AO)_x-Alkylglykoside eignet sich insbesondere als Ton-stabilisierender Zusatz zu wasserbasierten Bohrspülungen (WBM).

Es wird im nachfolgenden im einzelnen gezeigt werden, daß die erfindungsgemäße Lehre dabei die hier beschriebenen (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) in zwei Unterklassen unterteilt, die getrennt voneinander oder aber auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Diese beiden Unterklassen unterscheiden sich durch die Länge der jeweils im Molekül vorliegenden Oligo- bzw. Poly-Glykosereste, wobei hier gilt:

Unterklasse (a) n in der allgemeinen Formel (I) entspricht einem Wert ≤ 10 , vorzugsweise einem Zahlenwert von 1 bis 6; Unterklasse (b) hier entspricht der Zahlenwert von n in der allgemeinen Formel (I) einem Wert > 10 , vorzugsweise ≥ 20 und insbesondere ≥ 30 . Bevorzugte Obergrenzen für diesen Zahlenwert von n in der Unterklasse (b) liegen bei etwa 250 bis 300, zweckmäßigerweise bei etwa 150 und insbesondere bei etwa 50 bis 60.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die erfindungsgemäße Lehre die bei Raumtemperatur wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Alkylglykosidverbindungen der zuvor angegebenen allgemeinen Formel (I) (AO)_x RO(G)_n, wobei den Strukturelementen A, R, G sowie x und n die zuvor angegebenen Bedeutungen zukommen.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Es ist bekanntes Fachwissen, daß die Stoffklasse der Alkylglykosid-Verbindungen erhöhte Stabilität unter wäßrig-basischen Bedingungen auch bei angehobenen Temperaturen aufweist. Anlaß hierfür ist die Ausbildung der vergleichsweise stabilen Acetalgruppe durch Einbindung des Hydroxyalkylrestes in die zyklische Struktur des endständigen Glykoserestes, insbesondere des entsprechenden endständigen Glukoserestes. Diese bekannte Gesetzmäßigkeit gilt nicht nur für die im zitierten druckschriftlichen Stand der Technik für das hier betroffene Anwendungsgebiet vorgeschlagenen Alkylglykosid-Verbindungen, sie hat in gleicher Weise Gültigkeit für die erfindungsgemäß jetzt vorgeschlagenen (AO)_x-Alkylglykoside der zuvor angegebenen allgemeinen Formel (I). Diese Stoffklasse der erfindungsgemäß vorgeschlagenen substituierten Alkylglykosidverbindungen unterscheidet sich von den für den erfindungsgemäß betroffenen Anwendungsbereich vorbekannten Alkylglykosiden durch die Substitution des Restes R mit wenigstens einem Rest AO, wobei im Sinne der Definition der Formel (I) A Wasserstoff und/oder einen Alkylrest bedeuten kann.

Für die Lehre der Erfindung sind besonders (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) geeignet, die sich von mehrwertigen und von reduzierenden Resten – insbesondere der Aldehydgruppe – freien Alkoholen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül und/oder deren Partialethern ableiten. Besonders bevorzugt sind entsprechende mehrwertige Alkohole und/oder deren Partialether, die 2 bis 5 C-Atome im Molekül enthalten und deren Gehalt an (AO)_x-Gruppen weiterhin bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 und insbesondere bei 1 bis 3 liegt.

Typische Vertreter für polyfunktionelle Alkohole der hier angesprochenen Art bzw. ihre Partialether sind die entsprechenden Diole und/oder Triole des angegebenen Bereichs von C-Zahlen in ihrem Kohlenwasserstoffrest. Aber auch niedrigere Polyole mit 4 oder auch 5 Hydroxylgruppen im Molekül sind großtechnisch zugängliche Komponenten für die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten (AO)_x-Alkylglykoside. Typische Beispiele für Diole und/oder Triole sind insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder das Glycerin. Weitere Beispiele sind Trimethylolpropan, Oligoalkylenglykole, z. B. Trimethylenglykol, aber auch mehrwertige Alkohole von der Art des Pentaerythrits. Neben oder anstelle der freien Polyole können deren Partialether zum Einsatz kommen die sich dadurch auszeichnen daß sie wenigstens noch eine freie Hydroxylgruppe für die Umsetzung mit der endständigen Glykoseeinheit unter Ausbildung der wäßrig-alkalisch vergleichsweise beständigen Acetalbindung aufweisen.

Im Falle der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Partialether mehrwertiger Alkohole als Bestandteil der Alkylglykosid-Komponenten sind hier insbesondere niedrigere Alkylreste für den Rest A aus der allgemeinen Formel (I) geeignet. Diese Alkylreste können geradkettig und/oder verzweigt sein und enthalten in der Regel bis zu 10 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 5 C-Atome. Entsprechenden niederen Partialethern etwa von der Art Methyl-, Ethyl- und/oder Propyl-Ethern kann hier besondere Bedeutung zukommen. Großtechnisch zugängliche Beispiele sind hier entsprechende Partialether des Glykols, der Propandiole und des Glycerins. Im Zusammenhang mit dieser Ausführungsform gilt allerdings weiterhin, daß der Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. ihren Abmischungen bevorzugt sein kann, in denen der Rest A zu wenigstens 50% und vorzugsweise zu wenigstens 75% Wasserstoff bedeutet. In besonders wichtigen Ausführungsformen werden die Umsetzungsprodukte der freien mehrwertigen Alkohole mit den Glykoseresten verwendet, so daß hier in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) A ausschließlich Wasserstoff bedeutet.

Die Saccharideinheit bzw. Glykoseeinheit G in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) stammt – in an sich bekannter Weise – von den üblichen Aldosen bzw. Ketosen ab, z. B. Glukose, Fructose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Xylose und Ribose. Dabei umfaßt die erfindungsgemäße Lehre sowohl den Fall der niederen Zahlenwerte für den Index n bis herunter zu 1 – Untergruppe (a) mit n = 1 bis 10 – als auch den Fall entsprechender höherer Zahlenwerte für n und damit entsprechende Oligo- bzw. Polysaccharidreste. Besondere Bedeutung haben wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen die entsprechenden Aldosereste und hier insbesondere die auf der Glukosestruktur aufbauenden Reste. Einzelheiten zur hier betroffenen Bestimmungsgröße G in den Alkylglykosid-Verbindungen sowie umfangreiche Literatur zu der seit Jahrzehnten bekannten Herstellung solcher Verbindungen finden sich in der eingangs genannten PCT-Veröffentlichung WO 91/02742 der Anmelderin. Auf die Angaben dieses druckschriftlichen Standes der Technik wird auch im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Lehre ausdrücklich verwiesen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzte (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) werden durch Abbau bzw. partiellen Abbau von Stärke und/oder Stärkederivaten in Gegenwart der mehrwertigen Alkohole und/oder ihrer Partialether mit jeweils mit bis zu 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 5 C-Atomen im Kohlenwasserstoffrest der mehrwertigen Alkohole hergestellt.

Wie zuvor bereits herausgestellt kann besondere Bedeutung (AO)_x-Alkylglykosiden der zuvor definierten Unterklasse (b) zukommen, in denen in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dem Index n für den Saccharidrest G eine Zahl > 10, vorzugsweise ≥ 15 bis 20 zukommt. In der Praxis ist der Zahlenwert von n natürlich immer ein durchschnittlicher Polymerisations- bzw. Oligomerisationsgrad. So kann entsprechenden Produkten der allgemeinen Formel (I) besondere Bedeutung zukommen, die einen DP-Wert – und damit n im Sinne der Formel (I) – im Bereich von wenigstens etwa 30 bis 40 haben. Die Erfindung sieht als bevorzugte Obergrenze für den Zahlenwert von n ca. 300 bis 350 und zweckmäßigerweise ca. 200 bis 250 vor, wobei es besonders bevorzugt sein kann als Obergrenze für n Werte von etwa 100 bis 150 festzulegen. Dem Bereich von etwa 50 bis 75 und insbesondere 50 bis 60 kann als Obergrenze des Zahlenwertes für n besondere Bedeutung zukommen.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, die sich sowohl der zuvor definierten Unterklasse (a) als auch der entsprechenden Unterklasse zu (b) zuordnen. Dabei kann es zweckmäßig sein Mischungsverhältnisse von (a) : (b) im Bereich von 5 : 95 bis 95 : 5 einzusetzen. Besonders zweckmäßig können hier Mischungsverhältnisse im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 sein. Die hier angegebenen Zahlenwerte beziehen sich dabei jeweils auf Gewichtsanteile bzw. Gew.-% – bezogen auf die Abmischung von (a) und (b).

In bevorzugten Ausführungsformen werden erfindungsgemäß (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, die sich zu wenigstens 25 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise zu wenigstens 40 bis 50 Gew.-% der Unterklasse (b) zuordnen – auch hier Gew.-% bezogen auf die Summe der Unterklassen zu (a) und (b). In besonders wichtigen Ausführungsformen werden (AO)_x-Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) in Mengen von mehr als 50 Gew.-% der Unterklasse (b) eingesetzt, wobei der ausschließliche Einsatz entsprechender oligomerer bzw. polymerer (AO)_x-Alkylglykosidverbindungen besonders bevorzugt sein kann.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sieht die neue technische Lehre vor, die zuvor definierten (AO)_x-Alkylglykoside zusammen mit Alkylglykosiden zum Einsatz zu bringen, die im Alkylrest nicht mit Hydroxy- und/oder Ethergruppen substituiert sind. Hier kann die Verwendung von Abmischungen der erfindungsgemäß definierten (AO)_x-Alkylglykoside gem. der Formel (I) mit Methylglykosiden und/oder auch anderen niederen Alkylglykosiden im Sinne der eingangs zitierten Literatur und insbesondere der Lehre der PCT-Veröffentlichung WO 94/14919 besonders interessant sein.

Bei der Verwendung solcher Abmischungen von (AO)_x-Alkylglykosiden mit im Alkylrest nicht substituierten Alkylglykosiden – nachfolgend einerseits mit (AO)_x-APG und andererseits mit APG bezeichnet – kann der (AO)_x-APG-Anteil ≥ 10 bis 20 Gew.-% gewählt werden, vorzugsweise werden Mengen dieses Anteils ≥ 25 bis 40 Gew.-% gewählt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen beträgt der (AO)_x-APG-Anteil wenigstens 50 Gew.-% und macht insbesondere den deutlich überwiegenden Anteil aus. Es ist dabei weiterhin in einer wichtigen Ausführungsform bevorzugt (AO)_x-APG-Verbindungen wenigstens anteilsweise – und dabei vorzugsweise überwiegend – der Unterklasse (b) zusammen mit den APG-Verbindungen zu verwenden.

Schon die Lehre der bereits mehrfach genannten Druckschrift zum Einsatz von Methylglykosidverbindungen in wäßrig-basierten Bohrlochspülungen bzw. -behandlungsmitteln sieht vor, durch Einsatz zunächst geringer und dann steigen-

der Mengen der Alkylglykosid-Verbindungen die Summe der insgesamt zu erzielenden technischen Effekte bis hin zur Tonstabilisierung gegen unerwünschten Wassereintritt zu steigern und einzustellen. Entsprechendes gilt für die technische Lehre im Sinne der hier beschriebenen Modifikation. Dabei gilt allerdings: Die angestrebte Verschlufunktion der Tonoberfläche kann durch geeignete und wie zuvor beschriebene Steuerung der erfindungsgemäß verwendeten $(AO)_x$ -Alkylglykoside mit sehr viel geringeren Mengen dieser Zusatzkomponente(n) erreicht werden als es der Stand der Technik zu den Methyl-Glykosiden beschreibt. Erfindungsgemäß ist dementsprechend vorgesehen, $(AO)_x$ -Alkylglykoside in den wäßrigen Behandlungsmitteln in Mengen von wenigstens 1 bis 3 Gew.-% und vorzugsweise ≥ 5 bis 8 Gew.-% einzusetzen. Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, daß bei Auswahl geeigneter $(AO)_x$ -Alkylglykoside insbesondere der Unterklasse (b) mit Mittelwerten für den Index n des Oligo- bzw. Polysaccharidrestes im höheren zuvor angegebenen Bereich schon Zusatzmengen im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% der $(AO)_x$ -Alkylglykoside zu einer wirksamen Tonstabilisierung führen bzw. damit eine Inhibierung des Wasserzutritts in die Porenstruktur des Tones gelingt. Hier liegt gegenüber dem Einsatz der Alkylglykosid-Verbindungen gem. den Angaben des Standes der Technik zum hier betroffenen Arbeitsgebiet ein entscheidender Vorteil.

Schließlich betrifft die erfindungsgemäße Lehre in einer weiteren wichtigen Ausführungsform die Verwendung der $(AO)_x$ -Alkylglykosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) als Zusatz zu einer ganz bestimmt ausgewählten Klasse wasserbasierter Bohrspülssysteme. Hierbei handelt es sich um die Klasse der Wasserglas-basierten wäßrigen Bohrspülssysteme. Wasserglas-basierte Systeme für den Einsatz auf dem erfindungsgemäß definierten Arbeitsgebiet sind im Prinzip seit Jahrzehnten bekannt. Die Fachwelt geht davon aus, daß hier ein Verschuß der freigelegten mineralischen Oberfläche mit ihrer Porenstruktur durch in situ eintretende Silikatausfällung stattfindet. Durch die erfindungsgemäße Kombination dieses Verschußprinzips der Porenstruktur mit dem Prinzip der Verpfropfung der äußeren Porenstruktur durch die erfindungsgemäßen $(AO)_x$ -APG-Verbindungen kann ein sich gegenseitig synergistisch verstärkendes Verschließen der infusionsbedrohten mineralischen Oberfläche mit Porenstruktur sichergestellt werden. Zur Beschaffenheit und Konkretisierung der Bestimmungselemente Wasserglas-basierter Bohrlochbehandlungsmittel und insbesondere entsprechend Wasserglas-basierter WBM's kann auf den zugehörigen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen werden. Hingewiesen wird beispielsweise auf die der Öffentlichkeit zugängliche Vortragsveranstaltung "THE PREVENTION OF OIL DISCHARGE FROM DRILLING OPERATIONS", 18./19. Juni 1996, Aberdeen, veranstaltet von IBC Technical Services, London, sowie insbesondere auf die in diesem Zusammenhang erschienenen Veröffentlichungen M. Eigner "FIELD TRIALS WITH A SILICATE DRILLING FLUID IN SHELL-EXPRO", sowie I. WARD und B. Williamson "SILICATE WATER BASED MUDS - A SIGNIFICANT ADVANCE IN WATER BASED DRILLING FLUID TECHNOLOGY".

Auch bezüglich der sonstigen Zusammensetzung der im erfindungsgemäßen Sinne modifizierten wasserbasierten Bohrlochbehandlungsmittel und insbesondere entsprechender Bohrspülschlämme vom Typ der WBM kann auf den einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen werden, wie er in der eingangs zitierten Literatur beschrieben und durch weitere Literaturhinweise definiert ist, s. hierzu insbesondere auch gerade die eingangs zitierte Veröffentlichung J.P. Simpson et al. in SPE Drilling & Completion, Dezember 1995 mit den darin enthaltenen Literaturverweisen.

Zusätzlich gilt:

Wasserbasierte Bohrspülflüssigkeiten und die darin einzusetzenden Zusatzstoffe wie Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen sind Gegenstand umfangreicher allgemeiner Literatur und einschlägiger Patentliteratur. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier beispielsweise in dem Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA). Das durch die erfindungsgemäße Lehre insbesondere auch angesprochene Gebiet der wasserbasierten Silikatspülungen ist ebenfalls allgemeines Fachwissen, vgl. insbesondere die zuvor zitierten, hierauf bezogenen Veröffentlichungen. Grundsätzlich gilt: Als Alkalisilikate kommen insbesondere wasserlösliches Natriumsilikat und/oder wasserlösliches Kaliumsilikat mit Modulwerten (Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O beziehungsweise K_2O) von 1,0 bis 3,3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 in Betracht. Bevorzugte Konzentrationen der Alkalisilikate in den wasserbasierten Flüssigkeiten liegen bei maximal etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise in einem etwas niedrigerem Bereich z. B. von etwa 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-%. Zusammen mit den Alkalisilikaten sind üblicherweise hohe Konzentrationen löslicher nichtreaktiver Salze in den wasserbasierten Flüssigphasen vorgesehen. Insbesondere kommen hier Alkalichloride und dabei Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid in Betracht. Entsprechend Salz-gesättigte wäßrige Silikatspülungen sind in der Praxis bevorzugte Arbeitsmittel. Die pH-Werte dieser Flüssigphasen sind im vergleichsweise stark alkalischen Bereich und liegen z. B. oberhalb pH 10 und insbesondere bei wenigstens pH 11.

Die Erfindungsbeschreibung in der zuvor gewählten Form stellt die besonders wichtige Verwendung der $(AO)_x$ -Alkylglykosidverbindungen der allgemeinen Formel (I) in wasserbasierten Systemen dar. In den Rahmen der Erfindung fällt jedoch auch die Verwendung von Verbindungen der erfindungsgemäß definierten Art in der dispersen wäßrigen Phase von ölasierten Bohrlochbehandlungsmitteln und insbesondere in entsprechenden Invertspülungen mit geschlossener Ölphase. Als Ölphase kommen dabei sowohl Mineralöle, insbesondere aber auch die zahlreichen heute bekannten Ölphasen erhöhter ökologischer Verträglichkeit und insbesondere erhöhter Abbaubarkeit in Betracht. Lediglich beispielhaft seien hier benannt entsprechende Ölphasen auf Basis von Estern, insbesondere Carbonsäure- und/oder Kohlensäureestern, wasserunlöslichen Alkoholen, Ethern, Acetalen und dergleichen. Auch hier kann auf den einschlägigen umfangreichen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen werden.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele bestimmen die jeweilige Aktivität der in wäßriger Lösung eingesetzten Toninhibitoren mittels des sogenannten Tontabletten-Tests. Zum Einsatz kommen dabei entsprechende gepreßte Bentonit-Tabletten des Minerals Montmorelonit (Handelsprodukt der Firma VOLCLAY Ltd., GB) mit den folgenden physikalischen Kennzah-

len: Durchmesser 1/2", Dichte 2,3 bis 2,5 g/cm³, pH-Wert 8,5 bis 10,5, Schüttdichte 82 lb/ft³.

Der Tontabletten-Test wird im einzelnen wie folgt durchgeführt:

Jeweils 2 Tontabletten werden in eine Petrischale (100 × 20 mm) in der Art gelegt, daß eine Tablette flach liegt und die andere in einem Abstand von ca. 2 cm aufrechtsteht. Die Lösung des jeweils auszutestenden Toninhibitors in Leitungswasser mit vorbestimmten Konzentrationen wird nun in die Schale eingebracht. Der Flüssigkeitsspiegel soll bis an den oberen Rand der liegenden Tablette reichen.

Als Blindwert wird Leitungswasser mit in die Meßserie aufgenommen.

Jeweils nach Ablauf vorbestimmter Zeitvorgaben wird die eingetretene Quellung der Tontabletten durch Bestimmung der Zunahme der kreisförmigen Tablettenoberfläche ermittelt. Grundlage hierfür ist eine zeichnerische Schablone mit 5 Kreisen zunehmenden Kreisdurchmessers und entsprechend zunehmender Kreisfläche. Zur Bewertung der jeweils eingetretenen Tonquellung werden die getesteten Tabletten der wäßrigen Testlösung entnommen und in ihrer jetzt vorliegenden Größe anhand dieser zeichnerischen Schablone bestimmt. Dabei sind diese 5 Standardgrößen der Schablone – bei ansteigendem Kreisdurchmesser – mit den Ziffern 1 bis 5 gekennzeichnet.

In der Bewertung der Toninhibierung sind dabei diese Zahlenwerte aus den vorgegebenen Kreisgrößen der Schablone den folgenden Beurteilungen zugeordnet:

1 = gut; 2 = noch gut; 3 = zufriedenstellend; 4 = eventuell ausreichend; 5 = kritisch.

Gegebenenfalls auftretende Rißbildung und/oder Zerfall der Tablette während des jeweiligen Testzeitraumes sind weitere mögliche Bestimmungsparameter dieses Tontabletten-Tests.

Beispiel 1

Die Herstellung der in diesem Beispiel ausgetesteten Toninhibitoren im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre wird wie folgt vorgenommen:

Kartoffelstärke mit natürlichem Wassergehalt (8 Gew.-% Wasser) wird mit einem 5-fach molaren Überschuß an Glycerin – bezogen auf die Glukoseeinheit der Kartoffelstärke – und katalytischen Mengen von Sulfobernsteinsäure als Katalysator vermischt. Die jeweiligen Stoffmischungen werden unter Rühren auf 125°C erhitzt und unter diesen Bedingungen für einen jeweils vorgegebenen Zeitraum belassen. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch mit 50%iger Natronlauge neutralisiert und heiß abgefüllt.

Im jeweils konkreten Versuchsansatz werden 705 g Stärke (4 mol Glukose-Einheiten; 8 Gew.-% Wasser; Kartoffelstärke) mit 1.860 g Glycerin (20 mol) und 2,4 g Sulfobernsteinsäure (8,7 mmol, 70%ig) vermischt und für 6 bzw. 12 Stunden unter Rühren auf die Reaktionstemperatur von 125°C erhitzt.

Es werden dabei die 4 Versuchsansätze 1a bis 1d gefahren, dabei beträgt der Reaktionszeitraum in den Ansätzen zu 1a und 1c 6 Stunden, in den beiden anderen Versuchen 12 Stunden.

An den jeweils vorliegenden Stärkeabbauprodukten wird das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel Mw) bestimmt (Bestimmungsmethode GPC, Dextran).

Die Stärkeabbauprodukte zu 1a bis 1d werden jetzt jeweils mit Leitungswasser zu wäßrigen Lösungen mit einem Aktivgehalt des erfindungsgemäßen Toninhibitors von 16 Gew.-% aufgearbeitet. Unter Einsatz dieser wasserhaltigen Substrate werden bei Raumtemperatur die zuvor erläuterten Tontabletten-Tests durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 1 faßt die erhaltenen Ergebnisse zu den Toninhibitoren zu 1a bis 1d zusammen und ordnet dabei die ziffernmäßigen Bewertungskriterien des Toninhibierungsverhaltens nach den jeweils vorgegebenen Meßzeiträumen dem Molekulargewicht (Gewichtsmittel Mw) des jeweiligen Stärkeabbauproduktes zu.

Tabelle 1

Produkt gem. Beispiel	Mw	Toninhibierung nach		
		30 Min.	120 Min.	240 Min.
1 a	16.000	1	1	1
1 b	17.000	1	1	1
1 c	32.000	1	1	1
1 d	33.000	1	1	2

Beispiel 2

In einer Reihe weiterer Versuche wird Kartoffelstärke gem. den Angaben des Beispiels 1 jetzt aber unter Einsatz von Glykol als mehrwertigem Alkohol aufgeschlossen. Die Austestung der dabei angefallenen Abbauprodukte im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre als Toninhibitor (16 Gew.-% Aktivsubstanz in wäßriger Lösung) im Tontabletten-Test ist in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Produkt gem. Beispiel	Mw	Toninhibierung nach		
		30 Min.	120 Min.	240 Min.

2 a	50.000	1	1	1
2 b	55.000	1	1	1

Beispiel 3

In einer Reihe weiterer Versuche wird jetzt getrocknete Stärke unter Einsatz von Glycerin als polyfunktionellem Alkohol in 3 getrennten Stufen unter zunehmend stärkeren Abbaubedingungen der Umsetzung unterworfen. Auch hier wird mit dem Stärke/Glycerin-Molverhältnis gem. Beispiel 1 gearbeitet, die jeweils gewählten Reaktionsbedingungen sind jedoch wie folgt gegeneinander differenziert:

Beispiel 3a

2 mmol Sulfobernsteinsäure als Katalysator; Verfahrensdauer 8 Stunden bei 120°C.

Beispiel 3b

4 mmol Sulfobernsteinsäure; Verfahrensdauer 25 Stunden bei 120°C.

Beispiel 3c

6 mmol Sulfobernsteinsäure; Verfahrensdauer 31,5 Stunden bei 120°C.

Mit den jeweils erhaltenen Umsetzungsprodukten werden wieder wäßrige Behandlungslösungen mit einem Aktivsubstanzegehalt des Toninhibitors von jeweils 16 Gew.-% hergestellt und die Inhibierungswirkung am Tontabletten-Test bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Produkt gem. Beispiel	Mw	Toninhibierung nach		
		30 Min.	120 Min.	240 Min.

3 a	17.000	1	1	2
3 b	5.700	1	1	2
3 c	3.500	1	3	3

Beispiel 4

In einer weiteren Versuchsserie werden Glycerin und Stärke in einem Molverhältnis von 5 : 4 mit jeweils einer katalytischen Menge Sulfobernsteinsäure im Knetter gemischt. In einem ersten Ansatz wird diese Behandlung für 7 Stunden bei 120°C und 4 Stunden bei 150°C vorgenommen. Es fällt ein zähflüssiges Produkt an. Durch Erwärmen in Ethanol unter Rühren, Absaugen des dabei anfallenden weißen Niederschlages und Eindampfen des Filtrats zur Trocknung wird ein gelbes Öl erhalten.

In einer weiteren Versuchsserie wird wie zuvor gearbeitet, jedoch werden die Reaktionsbedingungen auf 18 Stunden bei 150°C verändert. Man erhält ein zähflüssiges Produkt, das mit Ethanol heiß digeriert wird und zur Trocknung eingedampft wird.

Die angefallenen Versuchsprodukte 4a und 4b werden in wäßriger Lösung bei einem Aktivsubstanzegehalt von 24 Gew.-% im Tontabletten-Test auf ihre Toninhibitorwirkung abgetestet. Wie in den vorherigen Beispielen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 die dabei bestimmten Werte zusammengefaßt.

Tabelle 4

Produkt gem. Beispiel	Mw	Toninhibierung nach		
		30 Min.	120 Min.	240 Min.
4 a	560	1	2	2
4 b	440	1	1	2

Vergleichsbeispiel

In zwei Vergleichsversuchen wird das Quellverhalten der Tontabletten unter Bedingungen getestet, die von der erfindungsgemäßen Lehre abweichen. In einem ersten Vergleichsversuch wird Leitungswasser ohne Zusatz von Toninhibitoren ausgetestet und das Quellverhalten der Tontabletten bestimmt. In einem zweiten Vergleichsversuch wird die toninhibierende Wirkung von α -Methylglykosid bei einer Einsatzkonzentration dieses vorbeschriebenen Toninhibitors von 40 Gew.-% Aktivsubstanz im Tontabletten-Test bestimmt. Die jeweils erhaltenen Werte zum Toninhibierungsverhalten nach 30 Minuten, 120 Minuten und 240 Minuten sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Produkt gem. Beispiel	Toninhibierung nach		
	30 Min.	120 Min.	240 Min.
Wasser	3	> 5	> 5
α -Methylglykosid	3	4	5

Patentansprüche

1. Verwendung von bei Raumtemperatur wasserlöslichen und/oder wasserquellbaren Alkylglykosidverbindungen mit veretherten und/oder freien Hydroxylgruppen im Alkylrest $((AO)_x\text{-Alkylglykoside})$ der allgemeinen Formel



in der

A Wasserstoff und/oder einen Alkylrest,

R den Kohlenwasserstoffrest eines mehrwertigen Alkohols,

G eine Glykoseeinheit sowie

x und n jeweils eine Zahl ≥ 1

bedeuten, als Bestandteil der wäßrigen Phase von Mud-Systemen zum Erdreich-Aufschluß – insbesondere in wasserbasierten Bohrspülungen (WBM) – und/oder in wasserbasierten Systemen zur Behandlung bestehender Erdrereichaufschlüsse.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $(AO)_x$ -Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, die sich von mehrwertigen und von reduzierenden Resten-freien Alkoholen mit bis zu 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 5 C-Atomen im Molekül und/oder deren Partialthern ableiten und deren Gehalt an $(AO)_x$ -Gruppen bevorzugt im Bereich von 1 bis 5, insbesondere bei 1 bis 3, liegt.

3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die $(AO)_x$ -Alkylreste der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wenigstens anteilsweise von Diolen und/oder Triolen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Glycerin, und/oder deren Partialthern ableiten.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß $(AO)_x$ -Alkylglykoside der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, die sich – bezüglich ihres Restes $(G)_n$ im Sinne des durchschnittlichen Polymerisationsgrades DP – wenigstens einer der beiden nachfolgenden Unterklassen zuordnen:

(a) $n \leq 10$, vorzugsweise 1 bis 6

(b) $n > 10$, vorzugsweise ≥ 20 und insbesondere ≥ 30 , wobei weiterhin für diese Ausführungsform bevorzugte Obergrenzen für den Zahlenwert von n bei 250 bis 300, zweckmäßigerweise bei 150 und insbesondere bei 50 bis 60 liegen.

5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Fall der Abmischungen von $(AO)_x$ -Alkylglykosiden der Unterklassen (a) und (b) Mischungsverhältnisse von (a) : (b) im Bereich von 5 : 95 bis 95 : 5, zweckmäßig 20 : 80 bis 80 : 20, bevorzugt sein können.

6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß $(AO)_x$ -Alkylglykoside der allgemeinen For-

mel (I) eingesetzt werden, die sich zu wenigstens 25 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 40 bis 50 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 50 Gew.-% der Unterklasse (b) zuordnen – Gew.-% bezogen auf die Summe der Unterklassen zu (a) und (b).

7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einsatz von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen A Alkyl bedeutet, diese Reste bis zu 10 C-Atome, und insbesondere 1 bis 5 C-Atome aufweisen. 5

8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. deren Abmischungen eingesetzt werden, in denen der Rest A zu wenigstens 50%, vorzugsweise zu wenigstens 75% und insbesondere ausschließlich Wasserstoff bedeutet.

9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäß verwendeten $(AO)_x$ -Alkylglykoside zusammen mit Alkylglykosiden zum Einsatz kommen, die im Alkylrest nicht mit Hydroxy- und/oder Ethergruppen substituiert sind, wobei die Verwendung von Abmischungen der $(AO)_x$ -Alkylglykoside gem. der Formel (I) mit Methylglykosiden bevorzugt sein kann. 10

10. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Abmischungen von $(AO)_x$ -Alkylglykosiden und im Alkylrest nicht mit Hydroxylgruppen substituierten Alkylglykosiden der $(AO)_x$ -Alkylglykosid-Anteil ≥ 10 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 25 bis 40 Gew.-% und insbesondere ≥ 50 Gew.-% beträgt, wobei weiterhin der wenigstens anteilsweise Einsatz von $(AO)_x$ -Alkylglykosid-Verbindungen der Unterklasse (b) besonders bevorzugt sein kann. 15

11. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reste $(G)_n$ von Aldosen und/oder ihren Derivaten bzw. ihren Oligomeren und/oder Polymeren ableiten, wobei entsprechende Reste auf Basis von Glukose und/oder Glukosederivaten bevorzugt sind. 20

12. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß $(AO)_x$ -Alkylglykoside verwendet werden, die durch Abbau bzw. partiellen Abbau von Stärke und/oder Stärkederivaten in Gegenwart der mehrwertigen Alkohole und/oder ihrer Partialether mit jeweils bis zu 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 5 C-Atomen im Kohlenwasserstoffrest der mehrwertigen Alkohole, hergestellt worden sind. 25

13. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die $(AO)_x$ -Alkylglykoside in wäßrig-alkalischen Behandlungsmitteln, insbesondere entsprechend eingestellten WBM's, eingesetzt werden.

14. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die $(AO)_x$ -Alkylglykoside in den wäßrigen Behandlungsmitteln, insbesondere in den WBM's, in Mengen von wenigstens 1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 5 bis 8 Gew.-% und insbesondere ≥ 10 bis 20 Gew.-% zum Einsatz kommen. 30

15. Verwendung der $(AO)_x$ -Alkylglykoside gem. Ansprüchen 1 bis 14 zur Stabilisierung von Ton- bzw. Shale-Formationen im Rahmen des Aufschlusses und/oder der Behandlung entsprechender Erdreichformationen mit wäßrig-alkalisch basierten Behandlungsmitteln.

16. Verwendung der $(AO)_x$ -Alkylglykoside nach Ansprüchen 1 bis 15 als Zusatz zu Wasserglas-basierten wäßrigen Bohrspülsystemen. 35

17. Bei Raumtemperatur wasserlösliche und/oder wasserquellbare Alkylglykosidverbindungen der allgemeinen Formel (I)

$(AO)_x RO(G)_n$ (I) 40

in der

A Wasserstoff und/oder einen Alkylrest,

R den Kohlenwasserstoffrest eines mehrwertigen Alkohols,

G eine Glykoseeinheit sowie

x und n jeweils eine Zahl ≥ 1 bedeuten. 45

18. Alkylglykosid-Verbindungen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von mehrwertigen, von reduzierenden Resten freien Alkoholen mit bis zu 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 5 C-Atomen im jeweiligen Kohlenwasserstoffrest, oder von deren Partialethern ableiten.

19. Alkylglykosid-Verbindungen nach Ansprüchen 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von Diolen und/oder Triolen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder Glycerin, bzw. von deren Partialethern ableiten. 50

20. Alkylglykosid-Verbindungen nach Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Rest $(G)_n$ Oligo- bzw. Polyglukosereste aufweisen, die insbesondere durch partiellen Stärkeabbau hergestellt worden sind.

21. Alkylglykosid-Verbindungen nach Ansprüchen 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie die oligomeren bzw. polymeren Glykosereste $(G)_n$ mit Zahlenwerten von $n \geq 10$, vorzugsweise ≥ 25 , aufweisen, wobei bevorzugte Obergrenzen für den Zahlenwert von n bei 300, vorzugsweise bei 150 und insbesondere bei 50, liegen. 55

60

65

- Leerseite -